

10,11

Структурные, спектроскопические и теплофизические исследования оксифторидов $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ и $\text{CsMnMoO}_3\text{F}_3$ со структурой пирохлора

© Ю.В. Герасимова¹, А.С. Орешонков¹, А.А. Иваненко¹, М.С. Молокеев¹, Л.И. Исаенко²,
И.Н. Флеров^{1,3}, Е.В. Богданов¹, М.В. Горев^{1,3}, А.В. Карташев¹, А.С. Крылов¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Новосибирск, Россия

³ Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета,
Красноярск, Россия

E-mail: jul@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 2 августа 2013 г.)

Исследования структуры, спектров ИК и КР, теплоемкости и теплового расширения показали, что вплоть до гелиевых температур кубическая структура пирохлора в $\text{CsMnMoO}_3\text{F}_3$ и $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ остается стабильной. Выполнен анализ влияния катионного замещения на индивидуальные особенности свойств оксифторидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований „мол_а“ № 12-02-31205, ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“. Соглашение № 8379 и Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 28.

1. Введение

Оксифториды, содержащие в кристаллической решетке шестикоординатные квазиоктаэдрические ионные группы $(\text{MeF}_2\text{O}_{6-x})^{3-}$, образуют широкий круг соединений, представляющих значительный интерес с фундаментальной и прикладной точек зрения, в частности, благодаря возможности разнообразного варьирования состава фтор-кислородных (F/O) лигандов, приводящего к значительным изменениям структуры и физических свойств [1–5]. Соединения с анионами $(\text{MeO}_3\text{F}_3)^{3-}$ довольно часто кристаллизуются в кубической структуре, несмотря на квазиоктаэдрическую локальную симметрию аниона. Вследствие различия зарядов у ионов фтора и кислорода и смещения центрального атома по направлению к атомам кислорода фтор-кислородные квазиоктаэдры обладают значительным дипольным моментом. Отсутствие макроскопической поляризации обусловлено, по крайней мере, двумя причинами, связанными с разупорядочением или F/O лигандов, или относительных ориентаций соседних октаэдров. Такая ситуация реализуется, например, в двух семействах кристаллов с общими формулами: $A_2^+(A^+)'\text{MeO}_3\text{F}_3$ и $A^+A^{2+}\text{MeO}_3\text{F}_3$ (Me — шестивалентный катион). В первом случае, при условии соотношения ионных радиусов $F_A > R_{A'}$ или в случае $A = A'$, образуется кристаллическая структура типа эльпасолита-криолита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) [6]. Соединения с сочетанием катионов A^+A^{2+} обладают структурой дефектного пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$) [7,8].

Интенсивные исследования эльпасолитоподобных оксифторидов $A^{2+}(A^+)'\text{MeO}_3\text{F}_3$ (A^+ , $(A^+)'$ = Na, K, NH₄, Rb, Cs; Me = Mo, W) показали, что многие из них претерпевают при охлаждении структурные фазовые пе-

реходы, связанные с частичным или полным упорядочением фторных и кислородных лигандов, разупорядоченных в кубической $Fm\bar{3}m$ -фазе. В результате кристаллы этого семейства проявляют такие интересные свойства, как сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность [9–12]. Более того, было обнаружено, что некоторые соединения [13,14] можно рассматривать как классические мультиферроики из-за двойственной природы фазовых переходов из кубической фазы, связанных с одновременным возникновением и спонтанной поляризации, и сегнетоэластического двойникования. Соединения с молибденом и вольфрамом, претерпевающие превращения типа порядок–беспорядок с довольно большими величинами изменения энтропии, характеризуются значительным различием восприимчивости к гидростатическому давлению. Благодаря большим величинам барического коэффициента dT/dp , некоторые из соединений с анионами $(\text{MoO}_3\text{F}_3)^{3-}$ имеют значительные величины интенсивного и экстенсивного барокалорического эффекта, которые сопоставимы с величинами электро- и магнетокалорического эффекта в материалах, рассматриваемых в качестве перспективных твердотельных хладагентов [12].

До сих пор доступна лишь довольно скудная информация о структурных характеристиках и, особенно, о физических свойствах соединений $A^+A^{2+}\text{MeO}_3\text{F}_3$ ($A^+ = \text{Cs}$; $A^{2+} = \text{Ni, Zn, Mn, Co}$; Me = Mo, W) [7,8]. Тем не менее, исходя из выше приведенных соображений, можно полагать, что эти кристаллы, имеющие в соответствии с кубической симметрией фтор-кислородный беспорядок, могут обладать свойствами, близкими к свойствам кристаллов типа эльпасолита. С другой стороны, магнитные соединения, содержащие Fe и Mn, имеют важное значение с точки зрения их потенциального практического

использования [14–16]. Таким образом, исследование оксифторидов на основе $(MeO_3F_3)^{3-}$ -анионных групп, содержащих магнитные катионы, является перспективным с позиций поиска новых ферроиков и мультиферроиков. Следует отметить, что некоторые Mn-содержащие оксифториды с частичной заменой O^{2-} на F^- были получены в последнее время методом фторирования [17–19]. Что касается кристаллов с $(MeO_3F_3)^{3-}$ -группами, то ранее сообщалось лишь о соединении $CsMnMoO_3F_3$ с пространственной группой $Fd\bar{3}m$, однако без какого-либо детального описания структурных и тем более физических свойств [6]. Недавно структурные характеристики, магнитные и электронные свойства оксифторида $CsMnMoO_3F_3$ исследовались в работе [20].

С целью изучения стабильности кристаллической решетки пирохлора в оксифторидах в настоящей работе выполнены исследования структуры, спектров ИК и КР, а также ряда теплофизических свойств $CsZnMoO_3F_3$ и $CsMnMoO_3F_3$.

2. Синтез

Кристаллы $CsMnMoO_3F_3$ и $CsZnMoO_3F_3$ получены методом спонтанной кристаллизации из расплава. Синтез проводился из безводных MnF_2 , ZnF_2 и CsF , а также прокаленного при температуре $600^\circ C$ MoO_3 , взятых в стехиометрических соотношениях: $MnF_2(ZnF_2) + CsF + MoO_3 = CsMn(Zn)MoO_3F_3$. В результате были получены сростки мелких кубических кристаллов.

3. Структура и электронная плотность

Структура оксифторида $CsMnMoO_3F_3$ была уточнена ранее [20] и в настоящей работе используется для исследования вопроса о влиянии изменения химического давления, обусловленного замещением двухвалентного катиона, на структурные параметры.

Рентгеноструктурные исследования поликристаллического образца $CsZnMoO_3F_3$ выполнены при комнатной температуре на дифрактометре D8-ADVANCE (излучение $CuK\alpha$ - θ - 2θ -сканирование) с использованием линейного детектора VANTEC. Полученная рентгенограмма использовалась для уточнения структуры методом Ритвельда. В качестве исходных параметров кристаллической ячейки использованы данные [7]. Уточнение параметров проводилось в ходе подгонки профилей отражений с использованием программы TOPAS 4.2 [21]. В табл. 1 представлены основные параметры сбора данных и уточнения структуры.

Анализ погасаний отражений позволил подтвердить, что симметрия кристаллической структуры соединения $CsZnMoO_3F_3$ действительно является кубической с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Поиск и уточнение структуры проведены тем же путем, что и для $CsMnMoO_3F_3$ [20]. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенности позиций приведены в

табл. 2, где также представлены данные для марганцевого оксифторида.

При сравнении структур $CsZnMoO_3F_3$ и $CsMnMoO_3F_3$ не выявлено заметных отличий. В соответствии с соотношением ионных радиусов атомов Zn (0.74 \AA) и Mn (0.83 \AA) закономерным выглядит уменьшение в $CsZnMoO_3F_3$ как параметра кубической ячейки на 0.15 \AA , так и длин связей $d(Zn(Mo)-O) = 1.977 \text{ \AA}$, $d(Mn(Mo)-O) = 2.011(2) \text{ \AA}$. Тепловые параметры тяжелых атомов в этих структурах также близки друг к другу. Лишь тепловой параметр атомов F(O) в соединении $CsMnMoO_3F_3$ почти в полтора раза больше, чем в соединении $CsZnMoO_3F_3$. В то же время в результате анализа карт электронной плотности, полученных сечением квазиоктаэдров через центральные атомы и лиганды O(F), не обнаружено существенных отличий в форме распределения электронных плотностей (рис. 1). Это указывает на отсутствие ярко выраженного ангармонизма колебаний атомов в шести-координированных анионных группах, который мог бы

Таблица 1. Параметры сбора данных и уточнения структуры

Пространственная группа	$Fd\bar{3}m$
$a, \text{ \AA}$	10.43818(7)
$V, \text{ \AA}^3$	1137.30(2)
2θ -интервал углов, deg	5–120
Число брэгговских рефлексов	58
Число уточняемых параметров	26
$R_B, \%$	1.735
$R_{wp}, \%$	8.228
$R_p, \%$	6.324
$R_{exp}, \%$	5.670
χ^2	1.451

Примечание. R_B — Брэгговский фактор недоуверности, R_{wp} — весовой профильный фактор недоуверности, R_p — профильный фактор недоуверности, R_{exp} — ожидаемый фактор недоуверности, $\chi^2 = R_{wp}/R_{exp}$ — качество подгонки.

Таблица 2. Координаты атомов, заселенности позиций p и изотропные тепловые параметры (B_{iso}) структур $CsZnMoO_3F_3$ и $CsMnMoO_3F_3$

$CsZnMoO_3F_3$						
Атом	Позиция	X	Y	Z	p	$B_{iso}, \text{ \AA}^2$
Cs	8b	3/8	3/8	3/8	1.0	4.15(5)
Zn	16c	0	0	0	0.5	3.46(5)
Mo	16c	0	0	0	0.5	3.46(5)
F	48f	1/8	5/8	0.4321(3)	0.5	3.2(1)
O	48f	1/8	5/8	0.4321(3)	0.5	3.2(1)
$CsMnMoO_3F_3$						
Атом	Позиция	X	Y	Z	p	$B_{iso}, \text{ \AA}^2$
Cs	8b	3/8	3/8	3/8	1.0	4.82(4)
Mo	16c	0	0	0	0.5	3.72(4)
Mn	16c	0	0	0	0.5	3.72(4)
F	48f	1/8	5/8	0.4308(3)	0.5	4.6(1)
O	48f	1/8	5/8	0.4308(3)	0.5	4.6(1)

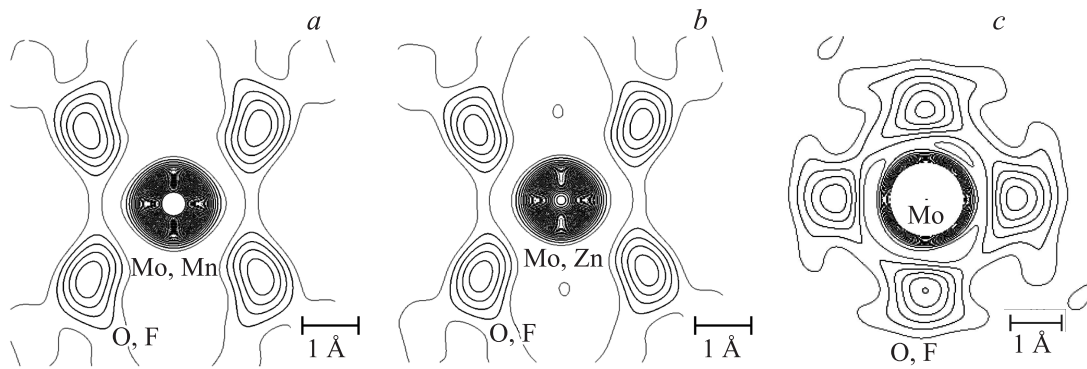


Рис. 1. Карты электронной плотности (шаг $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$) в октаэдрах $(\text{Mn})\text{MoO}_3\text{F}_3$ (a) и $(\text{Zn})\text{MoO}_3\text{F}_3$ (b), а также $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ в эльпасолите $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ (c) [11].

привести к динамическому разупорядочению структуры. Таким образом, можно предполагать, что кубическая симметрия исследованных оксифторидов со структурой пирохлора обусловлена позиционным разупорядочением квазиоктаэдров с упорядоченными лигандами с такой взаимной ориентацией, которая приводит к компенсации дипольных моментов соседних структурных единиц. Интересно сравнить карты электронных плотностей молибденовых квазиоктаэдров одного состава в кубических структурах пирохлора и эльпасолита (рис. 1). Видно, что в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$, испытывающем фазовый переход типа порядок–беспорядок [11], колебания лигандов характеризуются более значительной анизотропией.

4. Спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния

Спектры ИК-поглощения были получены на вакуумном Фурье-спектрометре Vertex 80V (Bruker) на прессованных совместно с бромидом калия в соотношении 1 : 100 таблетках диаметром 13 mm и толщиной $\sim 0.55 \text{ mm}$. Исследование спектров комбинационного рассеяния света было проведено на спектрометре T64 000 (Horiba Jobin Yvon) в геометрии рассеяния назад. В качестве источника возбуждения использовалось излучение Ar^+ -лазера с длиной волны $\lambda = 514.5 \text{ nm}$. Мощность излучения на образце $< 5 \text{ mW}$.

В кубической фазе разложение колебательного представления в центре зоны Бриллюэна соединений имеет вид

$$\begin{aligned} \Gamma(Fd\bar{3}m) &= 4A_{2u} + 4E_u + 11F_u + 6T_u + 2A_{1g} \\ &+ 2E_g + 4F_g + 7T_g \\ \Gamma_{\text{Raman}} &= 2A_{1g} + 2E_g + 7T_g \\ \Gamma_{\text{IR}} &= 11F_u. \end{aligned}$$

Для интерпретации активных колебаний был выполнен полуэмпирический расчет динамики решетки данных соединений с помощью программного пакета LADY [22]. Оказалось, что простейшая в использовании

модель „жестких ионов“ является состоятельной при описании спектра данных соединений. Данная модель описывает взаимодействие изолированных сферических ионов с зарядом Z_i . Потенциальная функция представлена как сумма кулоновского потенциала и потенциала межатомного взаимодействия, описываемого функцией Борна–Майера [23]. Параметры расчетной модели были оптимизированы с учетом условий устойчивости решетки. С помощью полученных таким образом параметров потенциалов атом–атомных взаимодействий, был произведен расчет полного колебательного спектра исследуемого кристалла и собственных векторов колебаний, активных в ИК- и КР-спектрах.

На рис. 2, a и b показаны экспериментальные спектры КР и ИК соединений $\text{CsMnMoO}_3\text{F}_3$ и $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ при комнатной температуре.

В структуре кристаллов атом цезия имеет окружение в виде двенадцати квазиоктаэдров $\text{Mn}(\text{Zn})\text{O}_3\text{F}_3$ и MnO_3F_3 , соединенных между собой вершинами [20]. Согласно выполненному расчету в спектрах КР соединения $\text{CsMnMoO}_3\text{F}_3$ полносимметричные колебания окружения атомов цезия проявляют себя на частотах 323 и 900 cm^{-1} (A_{1g}) (рис. 2, c). Спектральная линия 323 cm^{-1} преимущественно соответствует колебаниям атомов фтора вдоль связи Cs–F, а линия 900 cm^{-1} — колебаниям атомов кислорода вдоль связи Cs–O. Аналогичная картина наблюдается и в соединении $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$; соответствующие колебания проявляются на частотах 370 и 930 cm^{-1} . Единственная активная в КР решеточная мода колебаний (T_g) имеет частоту 50 cm^{-1} и 48 cm^{-1} для соединений $\text{CsMnMoO}_3\text{F}_3$ и $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ соответственно, и относится к колебаниям атомов Cs. Область спектров, находящаяся между низкочастотной решеточной модой колебаний и полносимметричной модой колебаний фтора, соответствует колебаниям октаэдрических групп как целого. Различия в распределении относительных интенсивностей линий колебаний в этой области для исследуемых соединений, по-видимому, связаны с различной поляризуемостью ионов марганца и цинка.

ИК-спектры соединений $\text{CsMnMoO}_3\text{F}_3$ и $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ могут быть условно разделены на две области:

$550\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ — диапазон полярных деформаций октаэдрического окружения атомов цезия и $450\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ — деформационных колебаний октаэдрических групп $\text{Mn}(\text{Zn})\text{O}_3\text{F}_3$ и MoO_3F_3 . Количество активных колебаний в интервале частот $550\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$

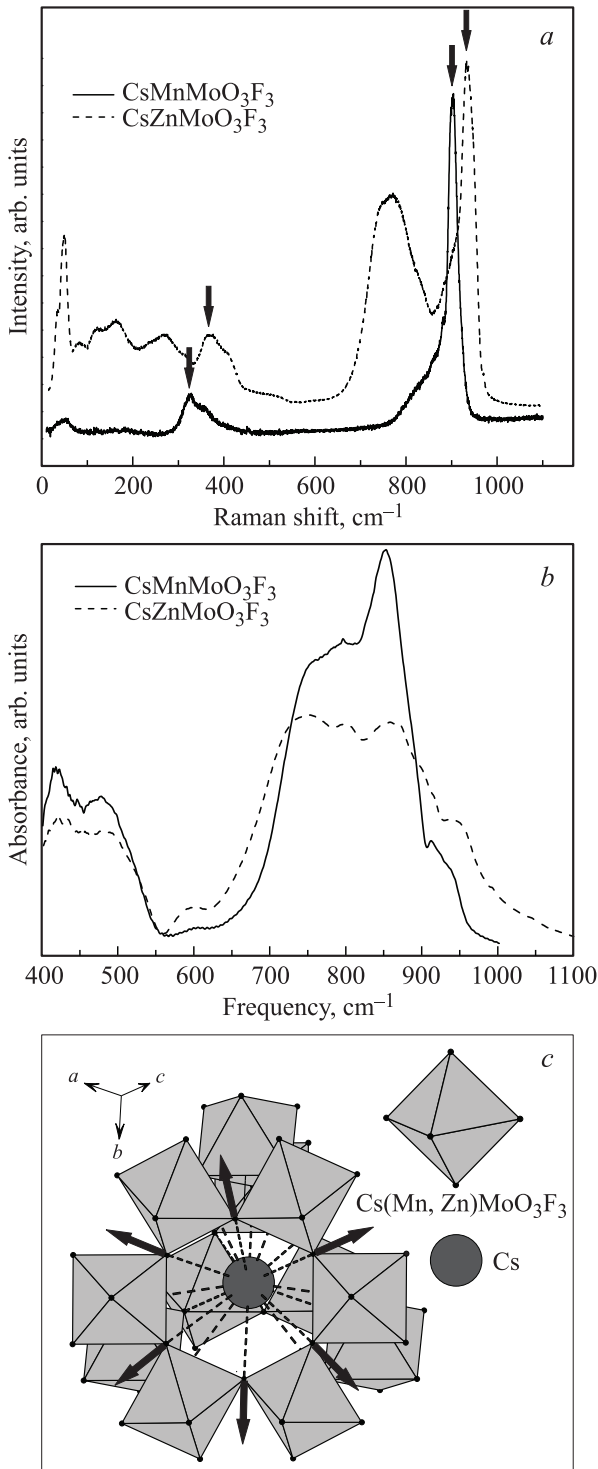


Рис. 2. Экспериментальные КР- (a) и ИК-спектры (b) соединений $\text{CsMnMoO}_3\text{F}_3$ и соединений $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ при комнатной температуре, (c) — полностью симметричные колебания окружения атомов цезия, на КР-спектрах они показаны стрелками.

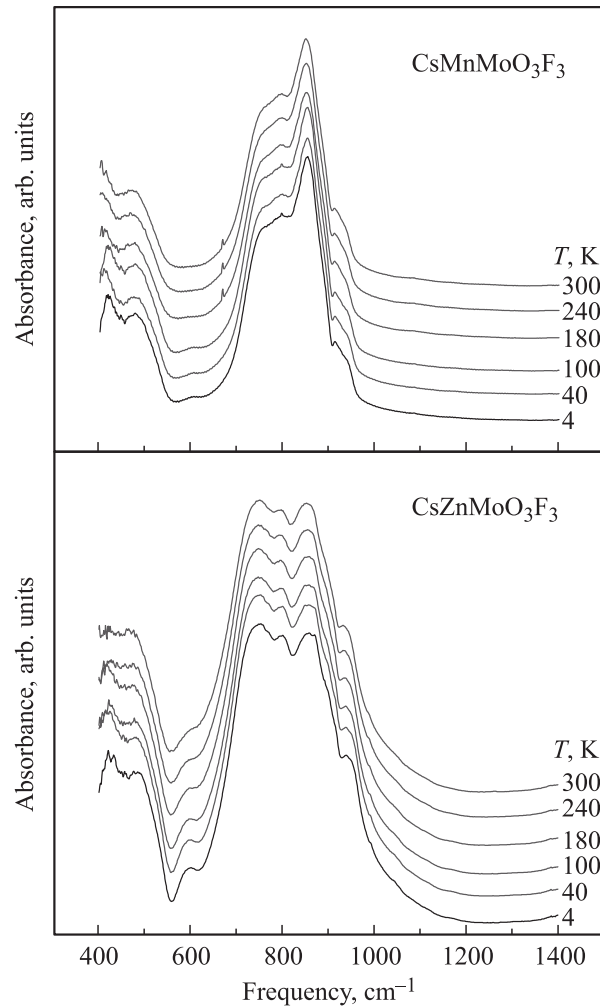


Рис. 3. ИК-спектры соединений $\text{CsMnMoO}_3\text{F}_3$ и $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$ при различных температурах.

для обоих соединений одинаково, однако интенсивности линий соответствующих колебаний отличаются. Возможной причиной могут быть различия эффективных зарядов ионов Mn и Zn.

Отметим, что в ИК- и КР-спектрах марганцевого и цинкового соединений выполняется правило альтернативного запрета несмотря на то, что кубическая структура этих кристаллов существенно разупорядочена.

На рис. 3 представлены спектры ИК соединений $\text{CsZn}(\text{Mn})\text{MoO}_3\text{F}_3$ при различных температурах, а на рис. 4 — спектры КР $\text{CsMnMoO}_3\text{F}_3$. Видно, что вплоть до гелиевых температур в колебательных спектрах отсутствуют какие-либо заметные изменения, которые можно было бы связать со структурными фазовыми переходами.

5. Теплоемкость и тепловое расширение

Измерения изобарной теплоемкости $C_p(T)$ в области температур $80\text{--}300\text{ K}$ были выполнены с помощью

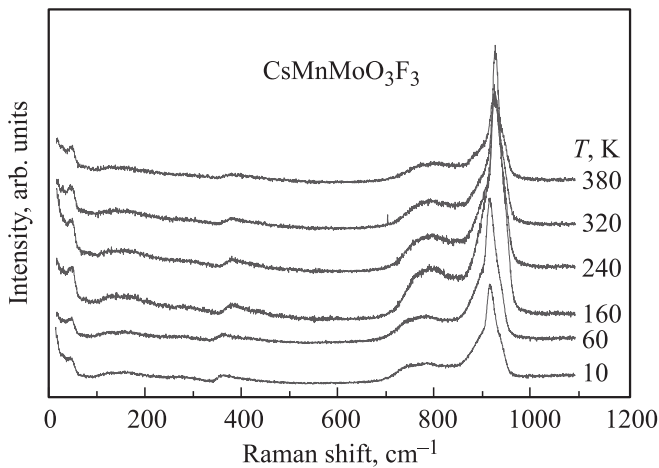


Рис. 4. Спектры КР соединения CsMnMoO₃F₃ при различных температурах.

адиабатического калориметра в режимах дискретных и непрерывных нагревов. Погрешность определения теплоемкости не превышала 0.5% во всем интервале исследованных температур. Для калориметрических измерений были приготовлены прессованные образцы массой 80 и 170 mg из перетертых поликристаллов CsMnMoO₃F₃ и CsZnMoO₃F₃. Более подробно методические особенности эксперимента описаны в [24]. Температурная зависимость молярной теплоемкости обоих соединений представлена на рис. 5, а. Установлено отсутствие аномального поведения $C_p(T)$, связанного с возможными фазовыми превращениями, по крайней мере, до 80 К. Видно, что замещение Zn → Mn привело к увеличению теплоемкости на (6–8)% в исследованном интервале температур.

Линейное тепловое расширение $\alpha(T)$ исследовалось в диапазоне температур 100–320 К на индукционном dilatометре DIL-402C (NETZSCH) в динамическом режиме со скоростями нагрева 2–5 К/min. Измерения проводились в потоке сухого гелия. Для калибровки и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленого кварца. Dilатометрические исследования проводились на образцах в виде „таблеток“, полученных прессованием порошков. Размеры образцов вдоль направления измерений составляли 8.01 mm (CsZnMoO₃F₃) и 4.3 mm (CsMnMoO₃F₃).

Результаты измерений в виде коэффициентов объемного расширения $\beta = 3\alpha$ показаны на рис. 5, б. Так же как и в калориметрических и спектроскопических исследованиях, аномалий на зависимостях $\beta(T)$ обоих соединений не обнаружено. Следует заметить, что при первичных измерениях расширения наблюдались аномалии $\beta(T)$ вблизи 270–290 К (рис. 5, с). Однако в результате многократного термоциклирования аномалии уменьшались и исчезали совсем. Одна из причин такого явления может быть связана с наличием некоторого количества влаги в свежепрессованных образцах за счет их гигроскопичности. Отсутствие соответствующих

аномалий на кривых теплоемкости объясняется тем, что калориметрические исследования проводятся в среде высокого вакуума.

Заслуживающим внимания результатом является существенное различие величин коэффициентов расширения в изученных образцах. В температурном диапазоне измерений величина β изменяется в пределах $(55–65) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для CsMnMoO₃F₃ и $(30–40) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для CsZnMoO₃F₃ (рис. 5, б). Тепловое расширение определяется ангармонизмом колебаний атомов в структуре кристалла, а параметр, характеризующий степень ангармоничности колебаний, представляет собой соотношение между квадратами среднего смещения атомов и параметра ячейки $\delta = \langle x^2 \rangle / a_0^2$ [25]. В свою очередь существует прямая связь между $\langle x^2 \rangle$ и тепловым фактором $B_{\text{iso}} = 8\pi^2 \langle x^2 \rangle$. В структурных исследованиях мы установили, что тепловой параметр колебаний лигандов F/O существенно больше в оксифториде с Mn ($B_{\text{iso}} = 4.6 \text{ \AA}^2$), чем в

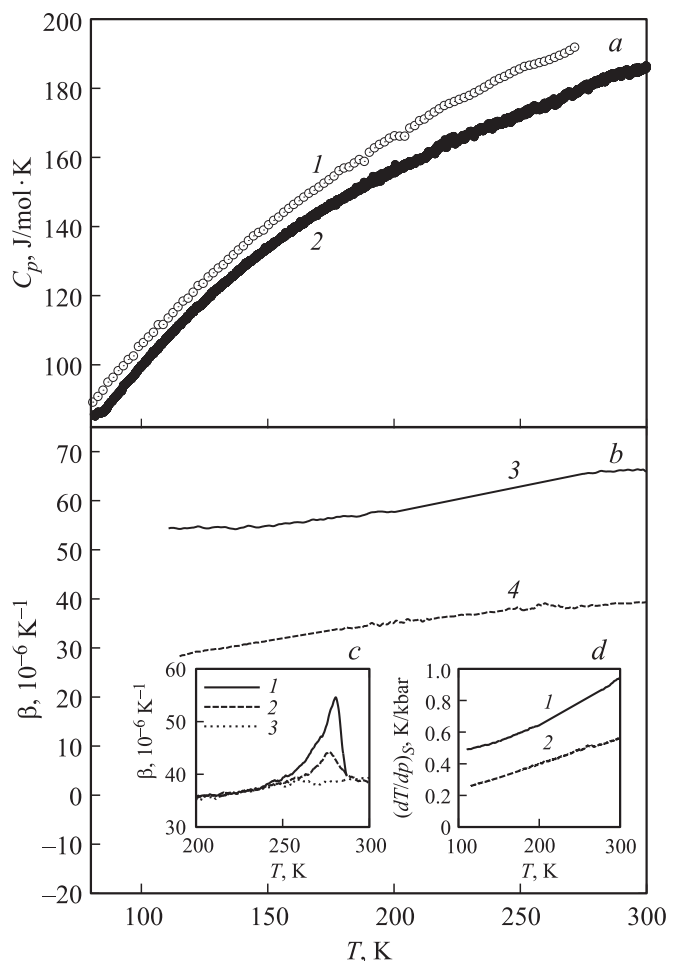


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости (а) и коэффициента объемного теплового расширения (б) в CsMnMoO₃F₃ (1) и CsZnMoO₃F₃ (2). Поведение $\beta(T)$ при последовательных нагревах 1–3 (с). Температурные зависимости барокалорического коэффициента (д) в CsMnMoO₃F₃ (1) и CsZnMoO₃F₃ (2).

соединении с Zn ($V_{\text{iso}} = 3.4 \text{ \AA}^2$). Таким образом, можно считать, что это обстоятельство является причиной значительного отличия коэффициентов теплового объемного расширения в исследованных в работе оксифторидах.

Наличие данных о теплоемкости и коэффициенте теплового расширения позволяет проанализировать их связь в рамках известного термодинамического соотношения $C_p = Tv(\partial p/\partial T)_S\beta$ и получить информацию о температурной зависимости адиабатного температурного коэффициента давления. На рис. 5, *d* представлена обратная производная $(\partial T/\partial p)_S$ (барокалорический коэффициент), характеризующая изменение температуры под давлением при постоянной энтропии. Видно, что при повышении температуры $(\partial T/\partial p)_S$ для $\text{CsMnMoO}_3\text{F}_3$ растет быстрее. Однако даже при 300 К наблюдаемый барокалорический эффект невелик по сравнению с величинами, характерными для эльпасолитоподобных оксифторидов в области фазовых переходов [12].

6. Заключение

Исследовано влияние катионного замещения на структурные, спектральные и теплофизические свойства оксифторидов $\text{CsMn(Zn)MoO}_3\text{F}_3$ со структурой пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$). Фазовых переходов не обнаружено, то есть кубическая структура обоих соединений остается устойчивой вплоть до гелиевых температур.

Анализ спектров ИК и КР позволяет предположить, что наблюдаемое различие в относительных интенсивностях линий колебаний ($550\text{--}1000$) cm^{-1} в оксифторидах может быть связано с различием эффективных зарядов и поляризуемостей ионов Mn и Zn. Несмотря на неупорядоченность структур исследованных кристаллов, в спектрах выполняется правило альтернативного запрета.

Установлено, что уменьшение размера двухвалентного катиона приводит к существенному уменьшению тепловых параметров V_{iso} лигандов. Однако характер распределения электронной плотности атомов F/O остается практически неизменным. Значительное отличие величин V_{iso} , обусловленное изменением ангармонизма колебаний атомов, предполагается ответственным за экспериментально установленное уменьшение в полтора раза коэффициента объемного теплового расширения в $\text{CsZnMoO}_3\text{F}_3$. В соответствии с этим фактом оказалось логичным и установленное различие барокалорических коэффициентов $(\partial T/\partial p)_S$ для исследованных оксифторидов.

Возвращаясь к вопросу об устойчивости структуры пирохлора изученных кристаллов к температуре, следует обратить внимание на то, что при исследовании катионного замещения в ряду эльпасолитов $A_2^+(A^+)'\text{WO}_3\text{F}_3(A^+, (A^+) = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Cs})$ также были обнаружены сочетания одновалентных катионов, стабилизирующие кубическую фазу $Fm\bar{3}m$ до гелиевых температур [26]. Причем в обоих случаях межконтраэдрическую полость, также как и в структуре пирохлора, занимал большой катион Cs^+ . Вполне вероятно, что одно из направлений поиска искаженных пирохлорных фаз может

быть связано с синтезом соединений путем замещения либо $\text{Cs} \rightarrow (\text{Rb}, \text{NH}_4, \text{K})$, либо $\text{Mo} \rightarrow \text{W}$.

Список литературы

- [1] P.A. Maggard, T.S. Nault, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. *J. Solid State Chem.* **175**, 27 (2003).
- [2] M.R. Marvel, J. Lesage, J. Baek, P.S. Halasyamani, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13 963 (2007).
- [3] J.M. Chamberlain, T.a. Albrecht, J. Lesage, F. Sauvage, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier. *Cryst. Growth Des.* **10**, 4868 (2010).
- [4] A.M. Fry, H.A. Seibel, I.N. Lokuheva, P.M. Woodward. *J. Am. Chem. soc.* **134**, 2621 (2012).
- [5] V.V. Atuchin, L.I. Isaenko, V.G. Kesler, Z.S. Lin, M.S. Molokeyev, A.P. Yelisseyev, S.A. Zhurkov. *J. Solid Chem.* **187**, 159 (2012).
- [6] G. Pausewang, W.Z. Rüdorff. *Anorg. Allgem. Chem.* **364**, 69 (1969).
- [7] D. Babel, G. Pausewang, W. Viebahn. *Z. Naturforsch.* **22b**, 1219 (1967).
- [8] R. Matters, V. Leimkühler, A.Z. Nagel. *Anorg. Allg. Chem.* **582**, 131 (1990).
- [9] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmuller. *Ferroelectrics* **26**, 767 (1980).
- [10] G. Peraudeau, J. Ravez, P. Hagenmüller, H. Arend. *Solid State Commun.* **27**, 591 (1978).
- [11] I.N. Flerov, V.D. Fokina, A.F. Bovina, E.V. Bogdanov, M.S. Molokeyev, A.G. Kocharova, E.I. Pogoreltsev, N.M. Laptash. *Phys. Solid State.* **50**, 515 (2008).
- [12] I.N. Flerov, M.V. Gorev, A. Tressaud, N.M. Laptash. *Crystallogr. Rep.* **56**, 9 (2001).
- [13] A.K. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН* **174**, 465 (2004).
- [14] J.F. Scott, R. Blinc. *J. Phys.: Cond. Matter.* **23**, 113 202 (2011).
- [15] S.G. Choi, S.-J. Wang, H.-H. Park, M.P. Hong, K.-H. Kwon. *J. Vac. Sci. Technol. A* **28**, 1 (2010).
- [16] N. Watanabe, H. Nakayama, K. Fukao, F. Munakata. *J. Appl. Phys.* **110**, 023 519 (2011).
- [17] M.V. Lobanov, A.M. Abakumov, A.V. Sidorova, M.G. Rosova, O.G. D'yachenko, E.V. Antipov, J. Hadermann, Van G. Tendeloo, *Solid State Sci.* **4**, 19 (2002).
- [18] A.M. Alekseeva, A.M. Abakumov, M.G. Rosova, E.V. Antipov, J.J. Hadermann. *Solid State Chem.* **177**, 731 (2004).
- [19] I. Saratovsky, M.A. Lockett, N.H. Rees, M.A. Hayward. *Inorg. Chem.* **47**, 5212 (2008).
- [20] V. Atuchin, M. Molokeyev, G. Yurkin, T. Gavrilova, V. Kesler, N. Laptash, I. Flerov, G. Patrín. *J. Phys. Chem. C* **116**, 10 162 (2012).
- [21] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. — User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
- [22] M.B. Smirnov, V.Yu. Kazimirov. *LADY: software for lattice dynamics simulations.* JINR communications. E14-2001-159, Dubna (2001).
- [23] М. Борн, Х. Кунь. *Динамическая теория кристаллических решеток.* ИЛ, М. (1958) 488 с.
- [24] A.V. Kartashev, I.N. Flerov, N.V. Volkov, K.A. Sablina. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 622 (2010).
- [25] В.Г. Вакс. *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков.* Наука, М. (1973) 328 с.
- [26] V.D. Fokina, I.N. Flerov, M.V. Gorev, M.S. Molokeyev, A.D. Vasiliev, N.M. Laptash. *Ferroelectrics* **347**, 60 (2007).